

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-203561

(43)Date of publication of application : 09.08.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02

(21)Application number : 07-010101

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1995

(72)Inventor : MOMIYAMA KAZUTO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery which has high energy density and superior in charge/discharge cycle characteristics.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery is provided with a positive electrode which uses a metal compound (metal compound oxide, metal chalcogenide, etc.,) possible of implantation and emission of lithium ion as an active material and a negative electrode which uses nonaqueous electrolytic solution, and carbon material or lithium metal possible of implantation and emission of lithium ion, as active materials, and the nonaqueous electrolytic solution contains hydroquinone or hydroquinone derivatives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3503239

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-203561

(43)公開日 平成8年(1996)8月9日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/02	C			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-10101

(22)出願日 平成7年(1995)1月25日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 初山 数人

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(54)【発明の名称】 リチウム2次電池

(57)【要約】

【目的】高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル特性に優れたリチウム2次電池を提供する。

【構成】リチウムイオンの挿入・放出が可能な金属化合物(金属複合酸化物又は金属カルコゲン化合物など)を活物質とする正極と、非水電解液と、リチウムイオンの挿入・放出が可能な炭素材料またはリチウム金属を活物質とする負極とからなり、前記非水電解液はヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンの挿入・放出が可能な金属化合物を活性物質とする正極と、非水電解液と、リチウムイオンの挿入・放出が可能な炭素材料又はリチウム金属を活性物質とする負極とからなり、前記非水電解液はヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を含むことを特徴とするリチウム 2 次電池。

【請求項 2】 ヒドロキノン誘導体は、下記の式（但し、R は CH_3 又は C_2H_5 ）で表されるものであることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム 2 次電池。

【化 1】



【請求項 3】 ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体は非水電解液中に 0.1～1.0 wt % 含有されていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 4】 非水電解液中の溶媒は、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートのうちの少なくとも 1 種と、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメトキシカーボネートのうちの少なくとも 1 種とが体積比で 90～30 : 10～70 の割合で混合されたものに、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体が 0.1～1.0 wt % 添加されたものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のリチウム 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、小型電子機器の駆動用電源として有用なリチウム 2 次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度型の 2 次電池として、リチウム 2 次電池の研究が盛んに進められている。そして、一般にこれらリチウム 2 次電池は、リチウムイオンの挿入・放出が可能な LiCoO_2 、 LiNiO_2 などの金属複合酸化物や MoS_2 、 V_6O_{13} などの金属カルコゲン化合物を活性物質とする正極と、リチウムイオンの挿入・放出が可能な炭素材料やリチウム金属を活性物質とする負極と、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタンなどの非水溶媒に LiPF_6 、 LiClO_4 などのリチウム塩を電解質として溶解した電解液とで構成されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、リチウム 2 次電池の充放電の効率は、正極活性物質及び負極活性物質の電池反応での可逆性、並びに電解液自体の安定性及び電解液と活性物質との反応安定性が大きく影響する。

【0004】 ところで、リチウム 2 次電池は、その起電力が 4 V と高いため、電解液の分解反応が生じて電氣量が消費され、充放電の効率が低下する問題点を有してい

た。又、この電解液の分解による電解液組成の変化によって、又は正極もしくは負極の表面で起きる電解液の分解により電気抵抗の高い反応生成物が電極を覆うことによって、電池の内部抵抗が増加して充放電が困難になるために、充放電を繰り返すと電池容量が著しく低下するという問題点を有していた。

【0005】 そこで、本発明の目的は、上記問題点を解決して、高いエネルギー密度を有し、充放電サイクル特性に優れたリチウム 2 次電池を提供することにある。

10 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のリチウム 2 次電池は、リチウムイオンの挿入・放出が可能な金属化合物を活性物質とする正極と、非水電解液と、リチウムイオンの挿入・放出が可能な炭素材料又はリチウム金属を活性物質とする負極とからなり、前記非水電解液はヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を含むことを特徴とする。

【0007】 そして、ヒドロキノン誘導体は、下記の式（但し、R は CH_3 又は C_2H_5 ）で表されるものであることを特徴とする。

20 【0008】

【化 2】



【0009】 又、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体は非水電解液中に 0.1～1.0 wt % 含有されていることを特徴とする。

【0010】 又、非水電解液中の溶媒は、プロピレンカーボネートおよびエチレンカーボネートのうちの少なくとも 1 種と、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメトキシカーボネートのうちの少なくとも 1 種とが体積比で 90～30 : 10～70 の割合で混合されたものに、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体が 0.1～1.0 wt % 添加されたものであることを特徴とする。

【0011】 即ち、本発明における非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの高誘電率溶媒のうちいずれか 1 種と、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネートなどの低誘電率溶媒のうちいずれか 1 種とを、各々体積比で 90～30 : 10～70 の範囲で混合し、さらにヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体のいずれか 1 種を添加した溶媒中に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などのリチウム塩を電解質として溶解したものをを用いることができる。この場合、電解質濃度は特に限定されないが 0.1 mol/L 以上が好ましい。

【0012】 又、正極活性物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの金属複合酸化物、又は MoS_2 、 V_6O_{13} 、 Mo_6S_8 などの金属カルコ

ゲン化合物などのリチウムイオンの挿入・放出が可能な物質であればよい。

【0013】又、負極活物質としては、リチウムイオンの挿入・放出が可能な炭素材料、又は金属リチウムを用いることが可能である。

【0014】又、セパレータは多孔質ポリプロピレン製膜、多孔質ポリプロピレン製不織布、ガラスファイバー製不織布などを用いることができる。

【0015】その他、集電体、ガスケット、封口板、正極缶などの電池構成部品は、従来より公知の一般的なも *10



【0018】この反応によって活性ラジカルが消費され、電極の表面に電気抵抗の高い被膜が生成されるのを防止できる。その結果、充放電を繰り返しても、電池の内部抵抗上昇による電池容量の低下が抑えられる。

【0019】又、そのメカニズムは解明できていないが、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を添加することにより、電池の初期容量も大きくなる。

【0020】

【実施例】以下、本発明のリチウム2次電池について、その実施例を説明する。図1は、本発明の一実施例により得られるコイン型電池の断面図である。同図において、1は負極、2は正極、3はポリプロピレン製のセパレータ、4はアルミニウム板からなる集電体、5はステンレス鋼板を加工した正極缶、6は同じくステンレス鋼板を加工した封口板、7は絶縁ガスケットである。

【0021】次に、本発明のリチウム2次電池の製造方法を説明する。まず、負極1を作製した。即ち、出発原料として石油コークスを用い、温度1800~2500℃の還元雰囲気中で焼成した後、粉碎して炭素材料の負極活物質を得た。この炭素粉末材料に10wt%のフッ素樹脂系バインダーを添加し、これらをN-メチルピロ

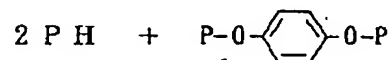
*のを適宜用いることができる。

【0016】

【作用】本発明のリチウム2次電池は、非水電解液中にヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を含む。このヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体が、電解液の分解時に溶媒又は電解質より生成する活性ラジカルと下式のように反応する。なお、式中P*は活性ラジカルを示す。

【0017】

【化3】



リドン溶液に懸濁させてスラリーとした。その後、集電体として準備したアルミニウム板4の上に、ドクターブレード法でシート状に成型して負極1を得た。

【0022】次に、正極2を作製した。即ち、炭酸リチウムと炭酸コバルトを混合し、1000℃で20時間焼成して合成したコバルト酸リチウム(LiCoO₂)粉末に、導電剤であるカーボン粉末とフッ素樹脂系バインダーを適量混合し、加圧成型して薄板状の正極2を作製した。

【0023】次に、表1に示す組成の電解液を作製した。この場合、高誘電率溶媒としてはエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートを用い、低誘電率溶媒としてはジメトキシエタン又はジメチルカーボネートを用い、添加剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル又はヒドロキノンモノエチルエーテルを用い、電解質としてはLiClO₄又はLiPF₆を用いた。なお、表1において、*印を付したものは本発明の範囲外のものである。

【0024】

【表1】

試料 番号	高誘電率溶媒		低誘電率溶媒		添加剤	(wt%)	電解質	
		(vol%)		(vol%)				(mol/L)
1	EC	90	DME	10	ヒドロキノン	0.9	LiClO ₄	1
*2	EC	90	DME	10	—	—	LiClO ₄	1
3	PC	30	DMC	70	ヒドロキノン ・モノメチルエーテル	0.5	LiPF ₆	1
*4	PC	30	DMC	70	—	—	LiPF ₆	1
5	EC	50	DME	50	ヒドロキノン	0.1	LiPF ₆	1
*6	EC	50	DME	50	—	—	LiPF ₆	1
7	PC	50	DME	50	ヒドロキノン ・モノエチルエーテル	0.5	LiClO ₄	1
*8	PC	50	DME	50	—	—	LiClO ₄	1
*9	PC	50	DMC	50	ヒドロキノン	1.2	LiPF ₆	1
*10	PC	50	DMC	50	—	—	LiPF ₆	1
*11	EC	20	DME	80	ヒドロキノン	0.1	LiClO ₄	1
*12	EC	20	DME	80	—	—	LiClO ₄	1
*13	PC	100	—	—	ヒドロキノン	0.1	LiClO ₄	1
*14	PC	100	—	—	—	—	LiClO ₄	1

但し EC：エチレンカーボネート、 DME：ジメトキシエタン

PC：プロピレンカーボネート、 DMC：ジメチルカーボネート

【0025】その後、図1に示すように、上記負極1と上記正極2をポリプロピレン製のセパレータ3を介し、一対のアルミニウム板からなる集電体4で挟むようにして正極缶5内に収容した。そして、セパレータ3に上記電解液を含浸させた。その後、周囲を絶縁ガasket7で正極缶5と絶縁した状態に封口板6で封口し、電解液の異なる14種のリチウム2次電池を作製した。

【0026】以上得られたリチウム2次電池について、初期容量を電流密度0.5mA/cm²で4.2Vから2.0Vまでの放電容量として確認するとともに、同じく充放電電流密度0.5mA/cm²、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.0Vの条件下で100回の充放電試験を行なった後の電池容量を確認した。表2にこれらの結果を示す。

【0027】

【表2】

試料 番号	電池容量 (Ah/kg)	
	初期	100サイクル後
1	260	245
*2	235	170
3	276	260
*4	220	175
5	270	270
*6	230	175
7	245	220
*8	210	160
*9	200	170
*10	190	120
*11	195	160
*12	220	160
*13	210	170
*14	180	170

40

【0028】表2に示す通り、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を添加した電解液を使用した本発明の範囲内にある試料番号1, 3, 5および7は、初期の電池容量が245Ah/kg以上、100サイクル後の電池容量が220Ah/kg以上と大きい値を示している。

【0029】しかしながら、試料番号9のように、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体の添加量が1.0wt%を超える場合、初期の電池容量が200Ah/kg、100サイクル後の電池容量が170Ah/kgと小さく、好ましくない。一方、試料番号2, 4, 6, 8, 1

7

0, 12および14に示すように、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体の添加量が0の場合には、初期の電池容量が235Ah/kg以下、100サイクル後の電池容量が175Ah/kg以下と小さく、好ましくない。

【0030】試料番号11に示すように、高誘電率溶媒が30vol%未満で低誘電率溶媒が70vol%を超える場合は、初期の電池容量が195Ah/kg、100サイクル後の電池容量が160Ah/kgと小さく、好ましくない。一方、試料番号13に示すように、高誘電率溶媒のみで低誘電率溶媒を含まない場合は、初期の電池容量が210Ah/kg、100サイクル後の電池容量が170Ah/kgと小さく、好ましくない。

【0031】なお、上記実施例において、負極又は正極形成用バインダとしては、フッ素樹脂系バインダ以外に、ポリアルキル系バインダー、又はフッ素樹脂系バインダとポリアルキル系バインダとの混合物などを用いることができる。

【0032】又、負極あるいは正極の形成方法としては、活物質とバインダと溶剤などからなるスラリーのドクターブレード法やスピンコート法、活物質とバインダなどからなる混合物のプレス成形法やロール成形法などを適宜採用することができる。

8

【0033】又、集電体4の材質としては、アルミニウムに限定されず、銅、アルミニウム、鉄、ステンレスなどの金属材料を適宜用いることが可能である。

【0034】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のリチウム2次電池は、非水電解液中にヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体を含む。この、ヒドロキノン又はヒドロキノン誘導体によって、高いエネルギー密度を有し、サイクル特性に優れたリチウム2次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例により得られるコイン型電池の断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 負極 |
| 2 | 正極 |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 集電体 |
| 5 | 正極缶 |
| 6 | 封口板 |
| 7 | 絶縁ガスケット |

【図1】

